第13講

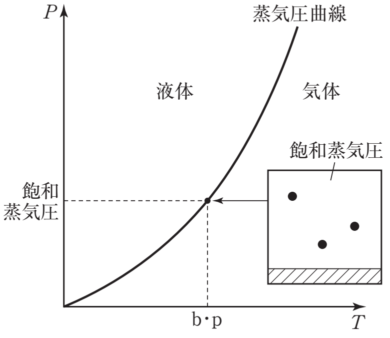
2　飽和蒸気圧

沸点の低い液体は簡単に気体(蒸気)になり，閉鎖系では気体と液体が共存しやすい。このときの気体と液体の間の平衡(気液平衡)をとらえていく。この状態変化を含む複雑な計算に対応していくためには，蒸気圧をマスターしなくてはならない。

(1)　飽和蒸気圧

蒸気の圧力の限界値を飽和蒸気圧という。

下図のように液体と蒸気が共存し平衡状態になっている場合，蒸気の圧力は，温度が変わらない限り一定値をとる。



A(液体) ⇄ A(気体)

平衡定数Kは

$$K=\frac{[\mathrm{A}(気体)]}{[\mathrm{A}(液体)]}$$

液体の濃度は一定とみなすことができるため，

$$K\cdot[\mathrm{A}(液体)]=[\mathrm{A}(気体)]$$

$$=\frac{P}{RT}$$

これより，蒸気の圧力は

$$P=K\cdot[\mathrm{A}(液体)]RT$$

$$=kT$$

となり，蒸気圧は温度で決まることがわかる。

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

⑵　蒸気を含む気体の計算

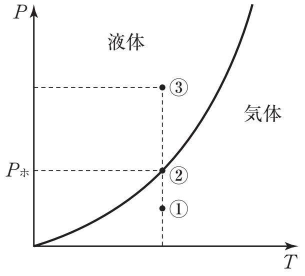
□1の⑶で一種類の気体の状態変化を考えたが，入試問題の多くは，液化しやすい気体と液化しにくい気体の混合気体や，Vが一定の容器が用いられている（→□1の⑶の例③）。よって容器内に空間が確保されるため，蒸気は必ず存在する。

全て気体と仮定して蒸気の圧力Pを求め，飽和蒸気圧（$P_{ホ}$とする）と比較する。

① $P < P_{ホ}$のとき・・・全て気体

② $P = P_{ホ}$のとき・・・液化が始まる瞬間

③ $P > P_{ホ}$のとき・・・液体＋気体

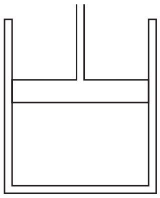


☆状態変化が絡む問題については，状態図と蒸気圧をクリアしなくてはならないが，それ以前に，第３章の気体を理解しておかなくてはならない。苦手な人は第３章から復習しよう。

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第13講　演習問題

1



右図のようなシリンダー内に温度27℃，圧力5.0×10^4 Paのもとで0.50 Lのアルゴンが入っている。これにエタノール0.010 molを加えた後，シリンダーの容積と温度を保ったまま長時間経過させ，平衡状態にした。これについて以下の問いに答えよ。計算過程も記し，有効数字2桁で答えること。気体は理想気体としてふるまい，アルゴンはエタノールに溶けないものとする。液体の体積は無視できるものとする。エタノールの蒸気圧は27℃において8.0×10^3 Pa，47℃において2.6×10^4 Pa，気体定数は$R=8.3\times10^3$ Pa･L/(mol･K)である。

(1)　シリンダー内のエタノールは一部液体になっているか。それとも全部気化しているか。

(2)　シリンダー内の圧力はいくらか。

(3)　下線部の操作後に，シリンダー内の温度を47℃に上げて，容積を0.50 Lに保ちながら長時間経過させ，平衡状態にした。

　(a)　気化しているエタノールの物質量はいくらか。

　(b)　シリンダー内の圧力はいくらか。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

2

〔Ⅰ〕

気圧 1.01×10^5 Pa，室温27℃の実験室で一酸化窒素を発生させ，水上置換でメスシリンダーに集めた。メスシリンダー内の水面と水槽の水面を一致させると，メスシリンダー内の気体の体積は412 mLになった。このメスシリンダーに，同じ気圧および室温で採取した1.24 Lの乾燥気体を水中から吹き込んだ。メスシリンダー内の一酸化窒素は，吹き込んだ空気中の気体Bと反応した。反応して生成した気体は，全て水に溶けた。その後，メスシリンダー内の水面と水槽の水面を再び一致させた。採取した空気中に占める気体Bの割合が体積比で20.0％であると仮定して，メスシリンダー内の気体の体積(L)を求めよ。答えは有効数字 2 桁で示せ。なお，温度27℃における水蒸気圧は 4.16×10^3 Paとする。メスシリンダー内では，水の気液平衡が常に成り立ち，温度は常に27℃に保たれているものとする。気体B，および一酸化窒素は水に溶けないものとする。

〔Ⅱ〕　次の文章を読み，文中の空欄 ア ～ ウ に最も適するものをそれぞれ解答群の中から一つ選べ。

大気圧下，温度293 Kの条件で，一端を閉じた長いガラス管に水を満たした後に，水の入った容器に倒立させたとすると，管内の液面の高さ(容器の液面からの高さ)は10.3 mになる。ただし，温度293 Kの水の密度を1.00 g/cm^{3}とする。また，水の飽和蒸気圧は無視できるものとする。上記のことをふまえ，一端を閉じた長さ 1 mのガラス管を用いて以下の実験を行った。

まず，大気圧下，温度293 Kの条件で，ガラス管に水銀を満たした後に，水銀の入った容器に倒立させたところ，管内の液面の高さは760 mmになった。このことから，温度293 Kの水銀の密度は ア g/cm^{3}であることがわかる。ただし，水銀の飽和蒸気圧は無視できるものとする。

次に，倒立させたガラス管の下から，管内に少量のジエチルエーテルを注入した。このとき，管内に存在するジエチルエーテルの一部が気体となり，管内の水銀の液面の高さは312 mmになった。このことから，温度293Kにおけるジエチルエーテルの飽和蒸気圧は， イ Paであることがわかる。ただし，管内に液体として存在するジエチルエーテルの質量は，無視できるものとする。また，大気圧は 1.01×10^5 Paとする。

さらに，温度を303Kに上昇させたところ，管内の液面の高さは ウ mmになった。ただし，このとき，管内のジエチルエーテルは，気体と液体の両方の状態で存在する。また，温度による水銀の密度の変化は無視できるものとし，303 Kのジエチルエーテルの飽和蒸気圧を 8.63×10^4 Paとする。

ア の解答群　① 2.70　② 7.38　③ 7.60　④ 12.9　⑤ 13.6
⑥ 18.9　⑦ 27.0　⑧ 38.0　⑨ 76.0

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

イ の解答群	①	4.15×10^3	②	5.95×10^3	③	1.40×10^4				
	④	2.46×10^4	⑤	3.41×10^4	⑥	4.15×10^4				
	⑦	5.95×10^4	⑧	8.63×10^4	⑨	1.40×10^5				
ウ の解答群	①	104	②	111	③	158	④	208	⑤	269
	⑥	307	⑦	378	⑧	453	⑨	650		

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

3　次の文章を読んで，問いに答えよ。数値は有効数字２桁で答えよ。

温度調節が可能で，ピストンつきの内部が見える円筒容器を用いて，実験を行った。これらの実験ではピストンの重さ，摩擦，円筒容器内の液体の体積は無視できるものとし，ピストンにかかる外気圧は1.0atmとする。また，気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。必要に応じて図に示したエタノールの蒸気圧曲線を使用せよ。また，気体定数は0.082atm・L/(mol・K)とする。

〈実験〉

エタノール4.6gと窒素を円筒形容器に封入した。ピストンが自由に動ける状態で温度を67℃としたとき，エタノールの分圧は0.2atmであった。次に，(a)ピストンを固定して容積を一定に保ったままゆっくりと30℃まで冷却した。つづいて，(b)ピストンを自由に動けるようにして温度を30℃に保った。

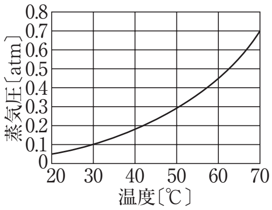
実験に関する(1)～(4)の問いに答えよ。ただし，窒素のエタノールへの溶解は無視できる。

(1)　容器内に封入した窒素の質量(g)を求めよ。

(2)　下線部(a)の操作後，平衡状態に達したときのエタノールの分圧(atm)を求めよ。

(3)　下線部(b)の操作後，平衡状態に達したときの容器の体積(L)を求めよ。

(4)　下線部(b)の操作後，平衡状態に達したときに気体として存在しているエタノールの質量(g)を求めよ。



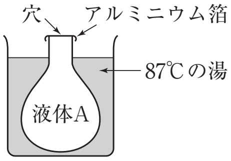
図：エタノールの蒸気圧曲線

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

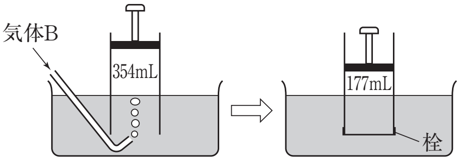
第13講　確認テスト

1　次の文章中の空欄 1 ～ 3 にあてはまる最も適切なものをそれぞれ解答群から選べ。ただし，原子量は H＝1.00，C＝12.0，O＝16.0とし，気体定数 R は0.082 atm･L/(mol･K)とする。また，気体はすべて理想気体の挙動をとり，気体の水への溶解は起こらないものとする。

実験1　液体Aを容積700 mLの容器に入れ，小さな穴を開けたアルミニウム箔でふたをし，87℃の湯に浸した。液体Aを完全に蒸発させ，容器内をすべて蒸気で満たしたのち室温まで冷却すると，蒸気が凝縮して底にたまった。この液体Aの質量を測定すると1.42 gであった。大気圧を1.00 atmとすると，液体Aは 1 と考えられる。



実験2　亜鉛に希硫酸を加え，発生する気体Bをピストン付きの容器に水上置換で捕集したところ，27℃，1.02 atmの大気圧下で，その体積が354 mLであった。27℃における水蒸気圧を 4.00×10^{-2} atmとすると，気体Bの物質量は 2 molになる。次に，容器の下端を閉じ，同じ温度で，捕集した気体Bをピストンで押して体積をちょうど半分の177 mLにした。このとき，容器内の圧力は 3 atmを示した。



1 に対する解答群

㋐　エタノール　㋑　2-プロパノール　㋒　アセトン　㋓　ジエチルエーテル

2 に対する解答群

㋐　1.41×10^{-2}　㋑　1.53×10^{-2}　㋒　1.41×10^{-1}　㋓　1.53×10^{-1}

3 に対する解答群

㋐　1.92　㋑　1.96　㋒　2.00　㋓　2.04

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第13講　演習問題

1

⑴　一部液体

⑵　5.8×10^4 Pa

⑶　(a)　4.9×10^{-3} mol

　　(b)　7.9×10^4 Pa

2

〔Ⅰ〕　1.1 L

〔Ⅱ〕　ア　⑤　　イ　⑦　　ウ　②

3

⑴　11 g

⑵　0.10 atm

⑶　11 L

⑷　2.0 g

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第13講　確認テスト

1　1　㋑　2　㋐　3　㋒

【解説】

1　液体Aについて

$$M=\frac{wRT}{PV}$$

$$=\frac{1.42\times0.082\times360}{1\times0.7}$$

$$=59.8$$

これより，分子量が60の 2-プロパノール が適切。

2　気体Bの分圧は $1.02-0.04=0.98$(atm)なので

$$n=\frac{PV}{RT}$$

$$=\frac{0.98\times354\times10^{-3}}{0.082\times300}$$

$$=\boxed{1.41\times10^{-2}}\text{(mol)}$$

3　温度が不変なので，ボイルの法則から，体積が半分になると，圧力は２倍になる。水の飽和蒸気圧は変わらないため，全圧は，

$$0.98\times2+0.04=\boxed{2.00}\text{(atm)}$$

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。